

**J.P. Hei. 7 - 300346**

(19) Patent Office of Japan (JP)

(12) Kokai (Laid Open) Patent Publication (A)

(11) Laid Open Patent Publication Number : J.P. Hei. 7 - 300346

(43) Date of Publication of the Unexamined Patent : November 14, J.P. Hei. 7 (1995)

Examination Request : Not Requested

Number of Claims : 4      OL      (Total of 5 pages in the Japanese original)

---

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	Classification	Internal Filing Codes	F1
C 03 C 17/42			
17/30			
C 09 K 3/00	112	B	
G 02 B 1/10		E	
H 01 L 31/04		A	
G 02 B 1/11		F	
G 09 F 9/00	341	C	7610 - 5G
H 01 L 31/04			
H 01 L 31/04		M	

---

(54) Title of the Invention : Soiling Preventive Low Reflective Index Glass and the Method  
for Its Manufacturing

(21) Application Number : J.P. Hei. 6 - 95119

(22) Date of Filing : May 9, J.P. Hei. 6 (1994)

(71) Assignee and Address : Nippon Ita (Plate) Glass K.K.

3-5-11 Doshu-Cho Chuo-Ku Osaka-Shi, Osaka-Fu

(72) Inventor and Address : Hiroaki Tada

Nippon Ita Glass K.K.

3-5-11 Doshu-Cho Chuo-Ku Osaka-Shi, Osaka-Fu

(72) Inventor and Address : Hirotsugu Nagayama

Nippon Ita Glass K.K.

3-5-11 Doshu-Cho Chuo-Ku Osaka-Shi, Osaka-Fu

(74) Representative : Patent Attorney : Seiichi Ohno

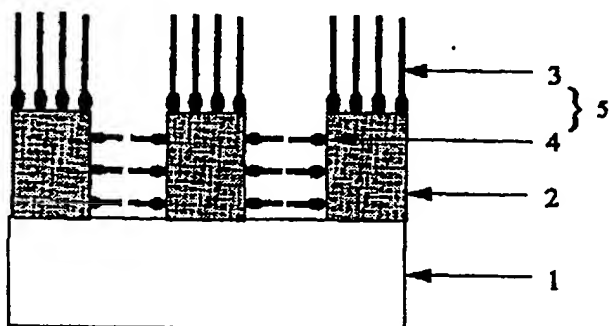
---

(54) [Title of Invention] Soiling Preventive Low Reflective Index Glass and the Method for  
Its Manufacturing

(57) [Abstract]

[Objective] This relates to the soiling preventive low reflective index glass which is used for the front side glass of those such as personal computer CRT, solar batteries, and solar water heaters.

[Construction] This is the soiling preventive low reflective index glass which is characterized by being comprised of a reflection preventive membrane made of a porous material on the surface of a glass substrate, and a soiling preventive layer formed on the surface of said reflection preventive membrane which is constructed with at least two kinds of fluoroalkylsilanes which differs in the length of their molecular chains.



[Claims]

[Claim 1] The soiling preventive low reflective index glass which is characterized by being comprised of a reflection preventive membrane made of a porous material on the surface of a glass substrate, and a soiling preventive layer formed on the surface of said reflection preventive membrane which is constructed with at least two kinds of fluoroalkylsilanes which differ in the length of their molecular chains.

[Claim 2] The soiling preventive low reflective index glass described in Claim 1 where the above mentioned two kinds of fluoroalkylsilane are heptadecafluorodecyl trichlorosilane and trifluoropropyl trichlorosilane.

[Claim 3] The method for the manufacturing of soiling preventive low reflective index glass which is characterized by the soiling preventive layer being formed on the surface of said reflection preventive membrane by treating the surface of a glass substrate and forming a reflection preventive membrane made of porous material, treating the surface of the aforementioned reflection preventive membrane with fluoroalkylsilane possessing a

molecular chain length of more than 1.5 nm, and thereafter treating it with fluoroalkylsilane possessing a molecular chain length of less than 1 nm.

[Claim 4] The method for the manufacturing of soiling preventive low reflective index glass described in Claim 1 where the aforementioned soiling preventive layer is formed using the gas phase method.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001] [Industrial Application Area]

This invention relates to the soiling preventive low reflective index glass which is used for the front side glass of personal computer CRT, solar batteries, and solar water heaters.

[0002] [Prior Technology]

Along with the rapid development of the recent office automation, eye fatigue due to extended CRT work has become a problem. To ease this problem, reflection preventive glass has been used on the front side of CRT displays. Also, at present, energy-environmental problems are being focused upon, and the importance of effectively utilizing clean energy such as from the sun has increased. As related to this issue, by utilizing a low reflective index for the front side glass of solar batteries and solar water heaters, the photoelectric and photoheat energy conversion efficiency can be elevated.

[0003] As a method to make the reflective index of the glass small, broadly speaking, there is the utilization of (i) a low refractive index membrane and (ii) a multiple layer interference membrane. Reduction in the reflective index by a low refractive index membrane is based on the optical interference effect. Theoretically, the light reflective index at a wavelength of  $\lambda$  becomes 0 when the optical membrane thickness of the covered membrane is  $\lambda/4$  ( $\lambda$  is the wavelength) and also when the refractive index ( $n_f$ ) of the covered membrane at a wavelength of  $\lambda$  and the refractive index ( $n_g$ ) of glass has a relationship of  $n_f = n_g^{1/2}$ . Because  $n_g$  is approximately 1.5, materials where  $n_f = 1.22$  are suitable. In reality,  $MgF_2$  ( $n_f = 1.38$ ) possessing a refractive index near this or cryolite ( $AlF_3 \cdot 3NaF$   $n_f = 1.33$ ) are used.

[0004] The multiple layer interference membrane is based on the optical multiple layer interference theory and is high refractive index membranes and low refractive index membranes sequentially laminated; is possible to reduce the reflective index at wide wavelength zones compared to single layer membranes. In terms of material,  $MgF_2$  is

normally used as the low refractive index membrane, and  $\text{SiO}_2$  ( $n_f = 1.46$ ) as the high refractive index membrane.

[0005] As one method among reductions in the reflective index by low refractive index membranes, there is the use of a porous layer, and this utilizes the skeleton layer of the low refractive index obtained at the time the surface of the glass is treated with inorganic acid. For ordinary reflection preventive glass, a porous layer which possesses a sufficiently small hole diameter (less than 3 nm) relative to the wavelength of light and a membrane thickness of less than about 1000 nm is used to prevent light scattering. This porous layer is formed by removing from the surface layer compositions such as sodium and potassium, which are examples of composition other than silicon oxide in the surface layer of the substrate, into a liquid solution by soaking the silicate glass substrate in a silica over-saturated solution of hydrofluosilic acid of 1 ~ 4 concentration per one liter for 1 ~ 4 hours at 25 ~ 50°C.

[0006] The diameter of each skeleton of the skeleton layer so obtained is a few nm ~ a few tens of nm. Also, the thickness of the skeleton layer becomes larger by extending the contact time of the substrate and the over-saturated liquid solution of hydrofluosilic acid, but 10 nm ~ 300 nm is appropriate. If it exceeds 300 nm, the transparency of the glass product becomes lowered and is not preferred.

[0007] [Problems Solved by the Invention]

As the aforementioned reflection preventive performances are compared, generally, the multiple layer interference membrane and the porous layers are especially excellent. However, the multiple layer interference membrane is not only difficult in terms of controlling the membrane, but it is also high in cost. These are the unavoidable problems of multiple layer membranes.

[0008] On the other hand, the porous layer is advantageous in terms of cost inasmuch as it from a one layer treatment, but it soils easily due to its surface being protruded and recessed, and they are difficult to remove. Moreover, there is a problem in that if the soil removal is done too harshly, the surface is easily scratched. Also, soiling on CRT front side glasses makes images difficult to see, and also, if the soiling is attached to the front side glass of a solar battery and solar water heater, lowering of the energy conversion efficiency is invited.

[0009] This invention has its objective in presenting a soiling preventive low reflective index glass which solves the deficiencies described above, possesses a reflection preventive

function, and simultaneously possesses an excellent soiling preventive function which makes it difficult for soiling to attach.

**[0010] [Method for Solving the Problem]**

That is to say, this invention is the soiling preventive low reflective index glass which is characterized by being comprised of a reflection preventive membrane made of a porous material on the surface of a glass substrate and a soiling preventive layer formed on the surface of the said reflection preventive membrane, and it is constructed with at least two kinds of fluoroalkylsilanes which differ in the length of their molecular chains.

**[0011]** As the material to form the soiling preventive layer for this invention, fluoroalkylsilane is preferred for possessing a low refractive index and surface energy as well as possessing chemical bonding with the surface of the porous layer; especially, those constructed with at least two kinds of fluoroalkylsilane which differ in the lengths of their molecular chains are preferred.

**[0012]** As the at least two kinds of fluoroalkylsilane which differs in the lengths of their molecular chains, long chain fluoroalkylsilanes which are more than 1.5 nm in molecular chain length and short fluoroalkylsilanes of less than 1 nm in molecular chain length can be listed. These fluoroalkylsilanes must have a hydrolysis group such as the alkoxy group, alcoxyl group, and chlorine at one end in order to bond with the glass surface. Among them, chlorine is preferred as the hydrolysis group from the viewpoint of its reaction property, and those possessing functional groups such as 3 chlorines per molecule are preferred from the viewpoint of their bonding force.

**[0013]** One example of a long chain fluoroalkylsilane possessing a molecular chain length of more than 1.5 nm is expressed with  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $n > 5$ . However, if  $n$  is too large, it becomes difficult to handle due to being cured at room temperature; as such, about  $n = 7$  (octadecafluorododecyl trichlorosilane, hereafter abbreviated as FHTS, molecular chain length = 1.80 nm) is appropriate. Also,  $n = 6$  (hexadecafluorononyl trichlorosilane, molecular chain length = 1.70 nm) and  $n = 8$  (octadecafluorododecyl trichlorosilane, molecular chain length = 1.96 nm) can also be used. One example of a short chain fluoroalkylsilane (molecular chain length of less than 1 nm) can be expressed by  $n < 3$ . Further, from the reason stated above, because the smaller the molecular size is the more effective it is,  $n = 0$  (trifluoropropyl trichlorosilane, hereafter abbreviated as TFTS, molecular chain length = 0.89 nm) is appropriate.  $n = 1$  (pentafluorobutyl trichlorosilane,

molecular chain length = 1.02 nm) and  $n = 2$  (heptafluoropentyl trichlorosilane, molecular chain length = 1.16 nm) can also be used.

[0014] As the material to form the soiling preventive layer for this invention, the reason it is constructed with at least two kinds of fluoroalkylsilane which differ in the lengths of their molecular chains is as follows. Previously, the present inventors discovered that treatment using fluorosilane series materials which were smaller in their refractive index and surface free energy were especially effective (J.P. Hei. 5 - 65510; Application Date: March 24, J.P. Hei. 5 (1993)). Further, even for fluoroalkylsilanes of the same series, because the surface free energy diminishes along with an increase in the length of the molecular chain, generally, the use of a long chain fluoroalkylsilane became desirable for the purpose of the soiling preventive treatment. Nevertheless, in the case of a surface of porous glass substrates such as the one for this invention, pores possessing a pore diameter of less than 2 nm exist numerous on this surface. Theoretically, if molecules possessing a molecular chain length of more than 1 nm are used, the covering of inner surface of the pores becomes imperfect. Conversely, in the case of treatment with fluoroalkylsilane possessing a molecular chain length of less than 1 nm, the intramolecular mutual action is too small and the molecular orientation property becomes poor; as such, a sufficient soiling preventive effect cannot be obtained because the arrangement of the fluoroalkylsilane on the surface of the porous reflection preventive membrane becomes insufficient.

[0015] For this invention, by doing treatment with a long chain fluoroalkylsilane possessing a molecular chain length of more than 1.5 nm in the first step and doing treatment with a short chain fluoroalkylsilane possessing a molecular chain length of less than 1 nm in the second step, the short chain fluoroalkylsilane of less than 1 nm is arranged in the inner part of the pores of the porous reflection preventive membrane, and the long chain fluoroalkylsilane of more than 1.5 nm is arranged on the outer surface of the porous reflection preventive membrane. As a result, a low reflective glass is obtained which excels in durability and in its soiling preventive performance more than those treated with a single fluoroalkylsilane. Also, in cases where it is treated with a short chain fluoroalkylsilane possessing a molecular chain length of less than 1 nm in the first step and a long chain fluoroalkylsilane possessing a molecular chain length of more than 1.5 nm in the second step, the short chain fluoroalkylsilane is not only limited to the inner part of the pores of the porous reflection preventive membrane, but it can also be arranged on the outer surface; even if it is treated with the long chain fluoroalkylsilane thereafter, the short

fluoroalkylsilane continues to be arranged as is, and therefore, effectiveness cannot be obtained.

[0016] For this invention, the total weight of fluoroalkylsilane attached to the porous reflection preventive membrane is 0.1 ~ 0.5 micrograms per 1 square cm of glass substrate surface dimension, and the proportion of the long chain fluoroalkylsilane and the short fluoroalkylsilane is a weight ratio in the range of 5 : 1 ~ 1 : 5. However, these weights and proportions are determined based on the size and distribution of the pores in the porous reflection preventive membrane, and in practice, they are difficult to control.

[0017] As a treatment method of the fluoroalkylsilane, the liquid phase method (for example, R. Maoz and J. Sagive, J. Colloid Interface Sci., 1984, 100, 465) can be used. However, in consideration of the ease of molecule dispersion into the pores of a convex and concave plate, the chemical vapor surface modification (CVSM) method is especially excellent. The vacuum degree in the CVSM treatment is set so that a sufficient vapor pressure of the water repellent agent is obtained. Normally, about 10 Torr is sufficient even though it differs according to the kind of water repellent used and the treatment temperature.

[0018] In order to promote the reaction with the surface of the substrate, it is useful to heat the substrate. The heating temperature differs according to the substrate surface material characteristic and the kind of treatment agent, but approximately 80°C is sufficient when SiO<sub>2</sub> or a glass surface is treated with a treatment agent in which a chlorine group is made the functional group.

[0019] [Practical Example]

Below, the water repellent glass related to the practical example of this invention shown in Diagram 1 will be explained in its detail. Diagram 1 shows a vertical cross sectional plane of that where a soiling preventive treatment has been administered to soda lime glass on the surface of which a porous reflection preventive membrane has been formed. 1 is the glass substrate, 2 is the porous low reflective index membrane, and 3 and 4 are respectively the long chain and short chain fluoroalkylsilane molecules which form the soiling preventive layer.

[0020] After the soda lime glass plate was soaked in a 1.0% hydrofluoric acid solution for 30 minutes and the surface soiling was eliminated, it is washed with water. Next, silica gel powder was dissolved in hydrofluosilic acid possessing a concentration of 2.0 mol per 1 liter at a temperature of 35°C until saturation was reached, that is to say, 20 grams per 1 liter;

further, by adding 0.005 mol of boric acid per 1 liter, a silica over-saturated solution was prepared. The glass substrate described above was soaked in this solution for 100 minutes, and a reflection preventive membrane made of a skeleton porous material possessing a thickness of about 90 nm was formed on the surface of this glass plate. Thereafter, it was washed and dried. Next, this reflection preventive glass substrate was set in a vacuum chamber and decompressed to about 10 Torr with a vacuum pump. The internal temperature of the chamber was raised to 80°C using a heater. 50  $\mu$ L of hexadecafluorodecyl trichlorosilane (HFTS) was inserted with a syringe. After vacuum pulling it for 2 minutes with a vacuum pump, it was reacted for one hour with the vent closed. The vent was opened, the temperature was raised to 100°C, it was further heated for one hour, and the excess HFTS was removed with a cold trap. In continuation, the TFTS treatment was performed under the same conditions.

[0021] Because it is thought that the smaller the glass surface free energy is, the more difficult it is for soil to attach, the contact angle with water was adopted as an indicator of soiling difficulty. Also, changes in the contact angle over time against water after being soaked in boiling water for a prescribed period were examined as one measurement of the membrane strength (durability). The results are shown in Diagram 2. Based on this, the fact that the initial contact angle of the HFTS (shown by a in the Diagram) treated sample was larger than that of the TFTS treated sample (shown by b in the Diagram), and that the initial angle of the HFTS/TFTS two step treated sample (shown by c in the Diagram) was larger than that of the HFTS treated sample became clear. Further, a reduction in the contact angle by the boiling test over time was recognized in all samples. By focusing on the degree, the sequence was TFTS > HFTS > HFTS-TFTS 2 step, and it became clear that the two step treatment of this invention excelled the most in durability.

[0022] Firstly, with regard to the HFTS treated sample, as the same appraisal was performed by heating it for one hour at a temperature of 80°C and further for one hour at a temperature of 100°C without adding TFTS, it became clear that the rate of change in the initial contact angle and the boil contact angle were almost the same as with the HFTS treated sample.

[0023] From the results above, it could be understood that based on the HFTS/TFTS-2 step treatment, the soiling preventive property of the glass surface was elevated and simultaneously, the durability of the membrane could be elevated. This is considered to be due to the inner surface of the pores not completely covered with the HFTS molecules in



the first step treatment process because they were too small being now covered with TFTS in the second step treatment process.

[0024] Diagram 3 is a visible light reflective index spectrum. The reflective index of ordinary soda lime glass (a in the Diagram) is 8 ~ 9%, and by forming a porous layer on its surface, this reflective index becomes severely small (reflective index at 500 nm,  $\lambda_{500} = 0.93$ ; the wavelength of light showing the smallest reflective index = 500 nm) as shown by b in the Diagram. By forming a HFTS soiling preventive layer (c in the Diagram) and further a HFTS + TFTS soiling preventive layer (d in the Diagram), the reflective index gradually increases (respectively,  $\lambda_{500} = 2.91$  and 0.34; the wavelength of light showing the smallest reflective index = 520 nm and 570 nm), but in comparison to soda lime glass, it became clear that the reflective index at 500 nm is controlled at less than 40%. Also, relative to c in the Diagram, the fact that the wavelength showing the smallest reflective index becomes large indicates that gaps (air) are present in the inner part of the pores in cases where the soiling preventive layer was only with HFTS, but with the HFTS + TFTS soil preventive layer (d in the Diagram), the TFTS was filled.

[0025] [Effectiveness of Invention]

As explained thus far, the soiling preventive low reflective index glass of this invention clearly possesses an excellent soiling preventive function while simultaneously making it difficult for soils to attach. Accordingly, the soiling preventive low reflective index glass based on this invention is capable of appropriately being used for the soiling preventive low reflective index glass used as the front side glass of personal computer CRT, solar batteries, and solar heaters.

[Brief Explanation of the Diagrams]

[Diagram 1] Diagram 1 is a vertical cross sectional model explaining the construction of the soiling preventive low reflective index glass of this invention.

[Diagram 2] Diagram 2 is a graph expressing the contact angle boiling time dependency of the soiling low reflective index glass of this invention against water.

[Diagram 3] Diagram 3 is a graph expressing visible light reflective spectrum of the soiling preventive low reflective index glass of this invention.

## [Explanations of the Numerics]

- 1 ---- Glass substrate
- 2 ---- Reflection preventive (porous) membrane
- 3 ---- Long chain fluoroalkylsilane
- 4 ---- Short fluoroalkylsilane
- 5 ---- Soiling preventive layer

DIAGRAM 1

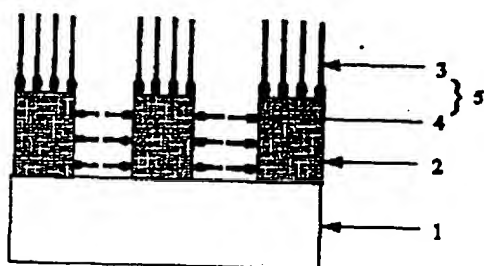
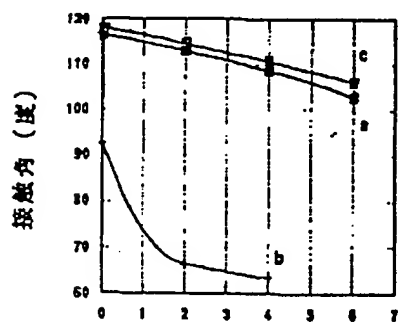
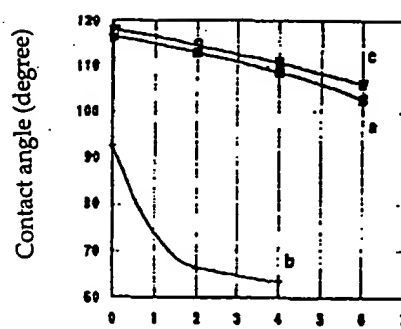


DIAGRAM 3



Boiling water dipping time (hour)

DIAGRAM 2



Boiling water dipping time (hour)

Translated By : Naoko Fujioka (612) 770 - 8206

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-300346

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/42				
17/30	B			
C 0 9 K 3/00	1 1 2	E		

G 0 2 B 1/ 10

A

H 0 1 L 31/ 04

F

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-95119

(22) 出願日 平成6年(1994)5月9日

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 多田 弘明

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本

板硝子株式会社内

(72) 発明者 永山 裕嗣

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本

板硝子株式会社内

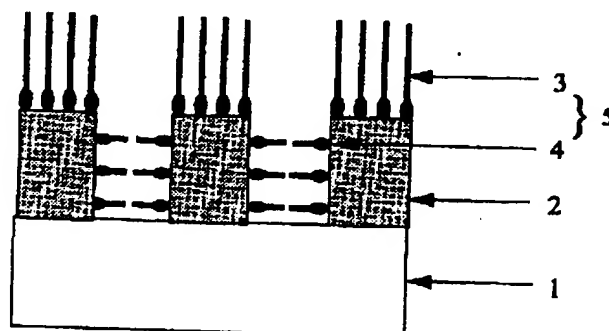
(74) 代理人 弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 防汚性低反射率ガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 パーソナルコンピュータのCRT, 太陽電池および太陽温水器等の前面ガラスに用いる防汚性低反射率ガラスに関する。

【構成】 ガラス基材の表面に多孔質からなる反射防止膜と、該反射防止膜の表面に形成された、分子鎖長が異なる少なくとも2種のフルオロアルキルシランで構成される防汚層からなることを特徴とする防汚性低反射率ガラスである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基材の表面に多孔質からなる反射防止膜と、該反射防止膜の表面に形成された、分子鎖長が異なる少なくとも2種のフルオロアルキルシランで構成される防汚層からなることを特徴とする防汚性低反射率ガラス。

【請求項2】 前記2種のフルオロアルキルシランがヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランおよびトリフルオロプロピルトリクロロシランである請求項1記載の防汚性低反射率ガラス。

【請求項3】 ガラス基材の表面を無機酸で処理して多孔質からなる反射防止膜を形成し、前記反射防止膜の表面を分子鎖長が1.5 nm以上のフルオロアルキルシランで処理した後に分子鎖長が1 nm未満のフルオロアルキルシランで処理して該反射防止膜の表面に防汚層を形成することを特徴とする防汚性低反射率ガラスの製造方法。

【請求項4】 前記防汚層が気相法により形成されるものである請求項3記載の防汚性低反射率ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【産業上の利用分野】

【0001】 本発明は、パーソナルコンピューター（P C）のCRT、太陽電池および太陽温热水器等の前面ガラスに用いる防汚性低反射率ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、OA化の急速な進展にともなう、長時間にわたるCRTディスプレイ作業による目の疲労が問題になっている。この問題を軽減するために、CRTディスプレイ前面に反射防止ガラスが使用されている。また、エネルギー環境問題がクローズアップされている現在、太陽光の様なクリーンエネルギーの効率的な利用が重要度を増している。これに関連して、太陽電池や太陽温热水器等の前面ガラスとして低反射率ガラスを使用することにより、それらの光電、光熱エネルギー変換効率を高めることができる。

【0003】 ガラスの反射率を小さくする方法には、大別して（i）低屈折率膜と（ii）多層干渉膜の利用がある。低屈折率膜による反射率の低減は、光の干渉効果に基づいている。理論的には、被膜の光学的膜厚が $\lambda/4$ （ $\lambda$ は波長）で、かつ、波長 $\lambda$ における被膜の屈折率（ $n_f$ ）とガラスの屈折率（ $n_g$ ）が $n_f = n_g^{1/2}$ の関係にある時に、波長 $\lambda$ における光の反射率は0になる。 $n_g$ は約1.5であるから、 $n_f = 1.22$ を有する材料が最適である。実際には、これに近い屈折率を有する $MgF_2$ （ $n_f = 1.38$ ）あるいは水晶石（ $AlF_3 \cdot 3NaF$ 、 $n_f = 1.33$ ）が用いられている。

【0004】 多層干渉膜は光の多層干渉理論に基づいて、高屈折率膜および低屈折率膜を交互に積層したもので、単層膜に比べて反射率を広い波長域で低減すること

が可能である。材料的には、通常、低屈折率膜として $MgF_2$ 、 $SiO_2$ （ $n_f = 1.46$ ）が高屈折率膜として $TiO_2$ （ $n_f = 2.3$ ）が用いられる。

【0005】 低屈折率膜による反射率の低減の内の一つの方法として多孔質層の利用があり、これは、ガラス表面を無機酸で処理した時に得られる低屈折率のスケルトン層を利用するものである。通常の反射防止ガラスには、光の散乱を防ぐために、光の波長に比べて十分小さい孔径（3 nm未満）を有する、約1000 nm以下の膜厚の多孔質層が用いられる。この多孔質層は、1リットル当たり1～4モルの濃度の珪弗化水素酸のシリカ過飽和水溶液に珪酸塩ガラス基材を25～50℃で1～4時間浸漬することにより基材の表面層中の酸化珪素以外の成分例えばナトリウム、カリウムなどの成分を水溶液中に溶出させて表面層から除去することにより形成する。

【0006】 このようにして得られたスケルトン層の個々のスケルトンの直径は数nm～数十nmである。またスケルトン層の厚みは、基材と珪弗化水素酸のシリカ過飽和水溶液との接触時間を大きくすれば大となるが、10 nm～300 nmが適当である。300 nmを越えるとガラス物品の透明性が低下して好ましくない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 前記の反射防止性能を比較すると、一般に、多層干渉膜および多孔質層が特に優れている。しかしながら、多層干渉膜は膜厚制御が困難であるばかりでなく、コストが高い。これは、多層膜であるが故に避け難い問題である。

【0008】 一方、多孔質層は1層の処理で済むことから、コスト的には有利であるが、表面凹凸形状のために汚れが付き易く、落ちにくいという欠点がある。しかも、無理に汚れを落とそうとすれば、表面が傷つき易いということが問題になる。CRTの前面ガラスにおける汚れは画面を見難くする、また、太陽電池および太陽温热水器の前面ガラスに汚れが付着するとエネルギー変換効率の低下を招くことになる。

【0009】 本発明は上記の欠点を克服して、反射防止機能を有すると同時に汚れが付着しにくい優れた防汚機能を有する防汚性低反射率ガラスを提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、ガラス基材の表面に多孔質からなる反射防止膜と、該反射防止膜の表面に形成された、分子鎖長が異なる少なくとも2種のフルオロアルキルシランで構成される防汚層からなることを特徴とする防汚性低反射率ガラスである。

【0011】 本発明において、防汚層を形成する材料としては、屈折率および表面自由エネルギーの低いもので、かつ、多孔質層表面との化学結合性を有するものとして、フルオロアルキルシランが好ましく、特に分子鎖長が異なる少なくとも2種のフルオロアルキルシランで

構成させる。

【0012】分子鎖長が異なる少なくとも2種のフルオロアルキルシランとしては、分子鎖長が1.5 nm以上の長鎖フルオロアルキルシランと分子鎖長が1 nm以下の短鎖フルオロアルキルシランとをあげることができる。これらフルオロアルキルシランは、ガラス表面に固着させるために、片末端にアルコキシ基、アルコキシル基、塩素などの加水分解性基がなければならない。中でも、反応性の点から加水分解性基としては塩素が望ましく、また、結合力の点から分子当り3個の塩素などの官能基を有することが望ましい。

【0013】分子鎖長が1.5 nm以上の長鎖フルオロアルキルシランの一例は構造式、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $n > 5$ で表わされる。しかし、 $n$ が大きすぎると、室温で固化し取り扱いにくいことから、 $n = 7$ （ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、以下HFTSと略称する。分子鎖長=1.80 nm）程度が適当である。なお $n = 6$ （ヘキサデカフルオロノニルトリクロロシラン、分子鎖長=1.70 nm）および $n = 8$ （オクタデカフルオロドデシルトリクロロシラン、分子鎖長=1.96 nm）も用いることができる。分子鎖長が1 nm以下の短鎖のフルオロアルキルシランの一例は、構造式、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $n < 3$ で表わされる。さらに前述の理由から、分子サイズが小さいほど効果的であることから、 $n = 0$ （トリフルオロプロピルトリクロロシラン、以下TFTSと略称する。分子鎖長=0.89 nm）が最適であるが、 $n = 1$ （ペンタフルオロブチルトリクロロシラン、分子鎖長=1.02 nm）および、 $n = 2$ （ヘプタフルオロペンチルトリクロロシラン、分子鎖長=1.16 nm）も用いることができる。

【0014】本発明において、防汚層を形成する材料として、分子鎖長が異なる少なくとも2種のフルオロアルキルシランで構成させる理由は次の通りである。本発明者らは先に、屈折率および表面自由エネルギーのより小さいフロロシラン系の材料を用いて処理することが特に有効であることを見出ししている（特願平5-65510；出願日、平成5年3月24日）。さらに、同系列のフルオロアルキルシランでもその単分子層膜の表面自由エネルギーは分子鎖長の増加と共に減少するので、一般には、防汚処理の目的には、長鎖フルオロアルキルシランを用いることが望ましいことになる。しかしながら、本発明におけるように表面が多孔性のガラス基板の場合には、表面に孔径が2 nm以下のポアが多数存在している。理論的には分子鎖長が1 nm以上の分子を用いると、ポアの内部表面の被覆が不完全になることになる。逆に、分子鎖長が1 nm以下のフルオロアルキルシランで処理した場合には、分子間相互作用が小さすぎて分子配向性が悪くなり、多孔質反射防止膜表面でのフルオロアルキルシランの配列が不十分となって、十分な防

汚効果は得られない。

【0015】本発明において、第1段階で分子鎖長が1.5 nm以上の長鎖フルオロアルキルシランで処理し、第2段階で分子鎖長が1 nm以下の短鎖フルオロアルキルシランで処理することにより、多孔質反射防止膜のポア内部には1 nm以下の短鎖フルオロアルキルシランが配列され、多孔質反射防止膜の外側表面に多孔質反射防止膜の外側表面には1.5 nm以上の長鎖フルオロアルキルシランが配列される。その結果、それぞれ単独のフルオロアルキルシランで処理したものよりも耐久性が優れ、かつ、防汚性能に優れた低反射ガラスが得られる。なお、もし、第1段階で分子鎖長が1 nm以下の短鎖フルオロアルキルシランで処理し、第2段階で分子鎖長が1.5 nm以上の長鎖フルオロアルキルシランで処理した場合には、多孔質反射防止膜のポア内面だけでなく、外側表面にも短鎖フルオロアルキルシランが配列され、その後に長鎖フルオロアルキルシランで処理しても短鎖フルオロアルキルシランはそのまま配列し続けるので効果が得られない。

【0016】本発明において、多孔質反射防止膜に付着させるフルオロアルキルシランの合計量はガラス基材の表面積1平方cmあたり、0.1~0.5マイクログラムであり、長鎖フルオロアルキルシランと短鎖フルオロアルキルシランとの割合は、重量比で5:1~1:5の範囲内にある。しかしこれらの重量およびその割合は多孔質反射防止膜のポアのサイズと分布によって決められ、実際には自由に制御することは困難である。

【0017】フルオロアルキルシランの処理方法としては、液相法（例えば、R.Maoz and J.Sagiv, J.Colloid Interface Sci., 1984, 100, 465.）を用いることもできる。しかしながら、凹凸基板におけるポア中への分子拡散の容易さという点から、化学気相表面修飾（CVSM）法が特に優れている。CVSM処理時の真空度は、撥水剤の十分な蒸気圧が得られるように設定すれば良い。用いる撥水剤の種類および処理温度によって異なるが、通常は10 Torr程度で十分である。

【0018】基板表面との反応を促進するためには、基板を加熱することが有効である。加熱温度は、基板表面物質および処理剤の種類によって異なるが、 $\text{SiO}_2$ またはガラス表面を塩素基を官能基とする処理剤で処理する場合には80℃程度で十分である。

【0019】

【実施例】以下、図1に示した本発明の実施例に係わる撥水ガラスについて詳細に説明する。図1は表面に多孔質反射防止膜を形成したソーダライムガラスに防汚処理を施した基板の断面を示している。1はガラス基板、2は多孔質低反射率膜、3および4は、それぞれ防汚層（5）を構成する長鎖および短鎖フルオロアルキルシラン分子である。

【0020】ソーダライムガラスの板を1.0%の弗酸

水溶液に30分間浸漬して表面の汚れを落とした後、水洗した。次に35℃で、1リットル当たり2.0モルの濃度の珪弗化水素酸にシリカゲル粉末を飽和に達するまで、すなわち1リットル当たり20グラム溶解させ、さらにほう酸を1リットル当たり0.005モル添加してシリカ過飽和水溶液を調製した。この水溶液に上記ガラス基材を100分間浸漬してガラス板表面に厚みが約90nmのスケルトンの多孔質からなる反射防止膜を形成させた。その後それを洗浄、乾燥させた。次にこの反射防止ガラス基板を真空チャンバー内にセットし、真空ポンプで約10 Torrにまで減圧した。ヒーターでチャンバー内の温度を80℃に加熱した。50μLのヘキサデカフルオロデシルトリクロシラン(HFTS)を注射器で注入した。真空ポンプで2分間真空引きした後に、系を閉じて1時間反応させた。系を開き真空引きしながら100℃まで昇温し、さらに1時間加熱することにより、余分のHFTSをコールドトラップで除去した。引き続き、全く同一条件でTF TS処理を行った。

【0021】ガラス表面自由エネルギーが小さいほど汚れも付着しにくいと考えられることから、相対的汚れ難さの指標として水に対する接触角を採用した。また、膜の強固さ(耐久性)の尺度の1つとして沸騰水中に所定時間浸漬した後の水に対する接触角の経時変化を調べた。図2に結果を示す。これより、HFTS処理サンプル(図のaで示す)の方がTF TS処理サンプル(図のbで示す)よりも初期接触角が大きいこと、また、HFTS/TF TS-2段処理サンプル(図のcで示す)の初期接触角はHFTS処理サンプルの値よりもさらに大きくなっていることがわかる。さらに、ボイルテストにより全てのサンプルについて接触角の経時的な減少が認められる。その程度に着目すると、TF TS>HFTS>HFTS・TF TS 2段処理の順になっており、本発明の2段処理が最も耐久性が優れていることがわかる。

【0022】また、HFTS処理サンプルについて、TF TSを添加せずに80℃で1時間さらに100℃で1時間加熱して同じ評価を行ったが、初期接触角およびボイルによる接触角の変化速度はHFTS処理サンプルとほぼ同じであることが判明した。

【0023】以上の結果から、HFTS/TF TS-2段処理により、ガラス表面の防汚性を高めると同時に、膜の耐久性を高めることがわかる。これは、第1段階の処理過程において、ボアサイズが小さすぎてHFTS

分子で完全に被覆されなかったボア内部表面が第2段階の処理過程でTF TSにより被覆されたことによるものと考えられる。

【0024】図3は可視光反射率スペクトルである。通常のソーダライムガラス(図のa)では、反射率は8~9%であり、表面に多孔質層を形成すると、図のbに示すように、反射率は著しく小さくなる(500nmにおける反射率、 $\lambda_{500}=0.93$ 、最小反射率を示す光波長=500nm)。HFTS防汚層(図のc)、さらにHFTS+TF TS防汚層(図のd)を形成させると、反射率が徐々に増加する(それぞれ $\lambda_{500}=2.91$ 、および3.34で、最小反射率を示す光波長=520nm、570nm)ものの、ソーダライムガラスと比較すると、500nmにおける反射率は40%以下に抑えられていることがわかる。また図のcに比して図のdでは最小反射率を示す波長が大きくなっていることは、HFTSのみの防汚層の場合にはボア内部には空隙(空気)が存在するが、本発明のHFTS+TF TS防汚層(図のd)ではこのボア内部にTF TSが入っていることを示している。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の防汚性低反射率ガラスは、反射防止機能を有すると同時に、汚れが付着しにくく、優れた防汚機能を有することが明らかである。従って、本発明による防汚性低反射率ガラスは、パーソナルコンピューター(PC)のCRT、太陽電池および太陽温水器等の前面ガラスに用いる防汚性低反射率ガラスに好適に使用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の防汚性低反射率ガラスの構成を模式的に説明する断面図である。

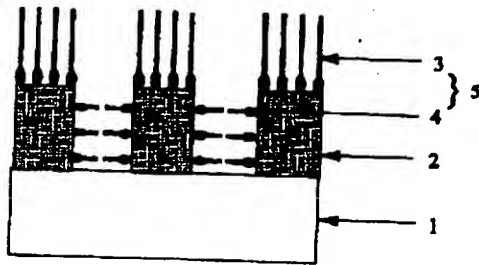
【図2】本発明の防汚性低反射率ガラスの水に対する接触角のボイル時間依存性を表わすグラフである。

【図3】本発明の防汚性低反射率ガラスの可視光反射率スペクトルを表わすグラフである。

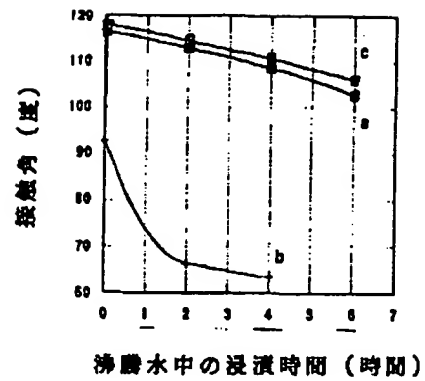
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 反射防止(多孔質)膜
- 3 長鎖フルオロアルキルシラン
- 4 短鎖フルオロアルキルシラン
- 5 防汚層

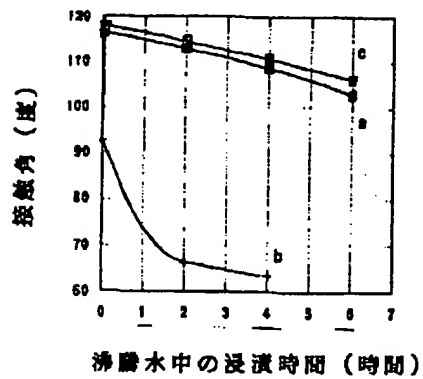
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

G 0 2 B 1/11

G 0 9 F 9/00

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 4 2 C 7610-5G

H 0 1 L 31/04

M